

06.10.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 24 OCT 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月25日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-311269  
Application Number:  
[ST. 1G/C]: [JP 2002-311269]

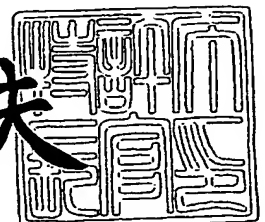
出願人 ソニー株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290505904

【提出日】 平成14年10月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 藤野 剛正

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 西野 敬智

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 ソニー  
                                福島株式会社内

    【氏名】 竹内 由明

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100098785

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 019482

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極および電池、並びにそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子状の負極活物質と、  
フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも 1 種を含有する粒子状の結着剤と  
を含むことを特徴とする負極。

【請求項 2】 前記結着剤の平均粒子径は  $30\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の負極。

【請求項 3】 前記結着剤は加熱により熔融されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の負極。

【請求項 4】 前記負極活物質は、リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 記載の負極。

【請求項 5】 前記負極活物質と、前記結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が 10 % 以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の負極。

【請求項 6】 前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物を分散した負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求項 5 記載の負極。

【請求項 7】 前記結着剤の平均粒子径が  $30\ \mu\text{m}$  以下の負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求項 5 記載の負極。

【請求項 8】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、  
前記負極は、粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも 1 種を含有する粒子状の結着剤とを含むことを特徴とする電池。

【請求項 9】 前記結着剤の平均粒子径は  $30\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 8 記載の電池。

【請求項 10】 前記結着剤は加熱により熔融されたものであることを特徴

とする請求項 8 記載の電池。

【請求項 11】 前記負極活物質は、リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 8 記載の電池。

【請求項 12】 前記負極は、前記負極活物質と、前記結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が 10 % 以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求項 8 記載の電池。

【請求項 13】 前記負極は、前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物を分散した負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求項 12 記載の電池。

【請求項 14】 前記負極は、前記結着剤の平均粒子径が  $30\ \mu\text{m}$  以下の負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求項 12 記載の電池。

【請求項 15】 粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも 1 種を含有する粒子状の結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が 10 % 以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成することを特徴とする負極の製造方法。

【請求項 16】 前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物を分散した負極合剤スラリーを用いて形成することを特徴とする請求項 15 記載の負極の製造方法。

【請求項 17】 前記結着剤の平均粒子径を  $30\ \mu\text{m}$  以下とすることを特徴とする請求項 15 記載の負極の製造方法。

【請求項 18】 前記結着剤を溶融することを特徴とする請求項 15 記載の負極の製造方法。

【請求項 19】 リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質を用いることを特徴とする請求項 15 記載の負極の製造方法。

【請求項 20】 正極および負極と共に電解質を備えた電池の製造方法であって、

粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビ

ニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて負極を形成することを特徴とする電池の製造方法。

【請求項21】 前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物を分散した負極合剤スラリーを用いて負極を形成することを特徴とする請求項20記載の電池の製造方法。

【請求項22】 前記結着剤の平均粒子径を $30\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求項20記載の電池の製造方法。

【請求項23】 前記結着剤を溶融することを特徴とする請求項20記載の電池の製造方法。

【請求項24】 リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を用いることを特徴とする請求項20記載の電池の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、粒子状の負極活物質と結着剤とを含む負極、およびそれを用いた電池、並びにそれらの製造方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

二次電池は、カメラ一体型ビデオテープレコーダあるいはラップトップ型コンピュータなどの各種の携帯型電子機器あるいは携帯型通信機器のポータブル電源として利用されている。近年、これら携帯型電子機器あるいは携帯型通信機器における小型軽量化および高性能化は目覚ましく、それに伴い、二次電池の特性向上が強く望まれている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水溶液系電解液二次電池である鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度を得ることができることから注目されている。

##### 【0003】

従来、このリチウムイオン二次電池では、負極材料として、較的高容量を示し

良好な充放電サイクル特性を発現する難黒鉛化性炭素あるいは黒鉛などの炭素質材料が広く用いられてきた。しかし、近年の高容量化に伴い、負極の更なる高容量化が望まれており、研究開発が進められている。

#### 【0004】

その一つとして、例えば、炭素化原料と作製条件とを選ぶことにより炭素質材料を用いた負極で高容量を達成する技術が報告されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、この負極は、放電電位が対リチウムで0.8V～1.0Vであるので、電池を構成した時の電池放電電圧が低くなり、それにより電池エネルギー密度については大きな向上が見込めなかった。さらに充放電曲線形状にヒステリシスが大きく、各充放電サイクルでのエネルギー効率が低いという欠点があった。

#### 【0005】

また、より高容量を実現可能な負極材料としては、例えば、ある種のリチウム金属が電気化学反応により可逆的に生成および分解することを応用した材料が広く研究されている。具体的には、古くからLi-A1系合金が知られており、また、ケイ素合金についても報告がある（例えば、特許文献2参照）。しかし、これら合金などの負極材料は、充放電に伴う膨張収縮が大きく、電極に亀裂あるいは剥離が生じてしまうと共に、微粉化現象も発生し、充放電サイクル特性が悪いという問題があった。

#### 【0006】

そこで、充放電サイクル特性を改善するために、リチウムの吸蔵・放出に伴う膨張収縮に関与しない元素を添加した負極材料が報告されている。このような負極材料としては、例えば、 $\text{Li}_v\text{SiO}_w$  ( $v \geq 0, 2 > w > 0$ )（特許文献3参照）、 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ （Mはアルカリ金属を除く金属もしくはケイ素を除く類金属、 $x \geq 0, 1 > y > 0, 0 < z < 2$ ）（特許文献4参照）、Li-Ag-Te系合金（特許文献5参照）、あるいは炭素を除く4B族元素と1種以上の非金属元素とを含む化合物（特許文献6参照）がある。

#### 【0007】

#### 【特許文献1】

特開平 8-315825 号公報

【特許文献 2】

米国特許第 4950566 号明細書

【特許文献 3】

特開平 6-325765 号公報

【特許文献 4】

特開平 7-230800 号公報

【特許文献 5】

特開平 7-288130 号公報

【特許文献 6】

特開平 11-102705 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの負極材料を用いても、充放電サイクルを繰り返す毎に材料の膨張収縮により電極に亀裂あるいは剥離が発生して、電極の電子伝導が欠落してしまい、充放電サイクル特性が大きく劣化してしまうという問題があった。そのため、新規な高容量化負極材料を用いても、その特性を十分に発揮することができなかった。

【0009】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高容量化とともに充放電サイクル特性を向上させることができる負極および電池、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明による負極は、粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも 1 種を含有する粒子状の結着剤とを含むものである。

【0011】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負



極は、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の負極活物質と、粒子状の結着剤とを含むものである。

#### 【0012】

本発明による負極の製造方法は、粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成するものである。

#### 【0013】

本発明による電池の製造方法は、正極および負極と共に電解質を備えた電池を製造するものであって、粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて負極を形成するものである。

#### 【0014】

本発明による負極および電池では、粒子状の結着剤がいわゆるクッション性を示すことより、充放電に伴う負極活物質の膨張・収縮が吸収され、亀裂あるいは剥離による負極の電子伝導低下が防止される。また、結着剤が負極活物質を被覆しないので、結着剤による電極反応の阻害が防止される。これにより、充放電サイクル特性の向上が図られる。

#### 【0015】

本発明による負極の製造方法および電池の製造方法では、結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒を用いているので、結着剤が分散媒に溶解せず、粒子状あるいは粒子が熱により溶融した状態で存在する。よって、本発明の負極および電池が容易に得られる。

#### 【0016】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0017】

図1は、本発明の一実施の形態に係る負極10の構成を模式的に表したものである。負極10は、例えば、一対の対向面を有する負極集電体11と、負極集電体11の片面に設けられた負極活物質層12とを有している。なお、図示しないが、負極集電体11の両面に負極活物質層12を設けるようにしてもよい。

#### 【0018】

負極集電体11は、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有することが好ましく、銅(Cu)、ニッケル(Ni)あるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。特に、銅は高い電気伝導性を有するので好ましい。

#### 【0019】

負極活物質層12は、粒子状の負極活物質12Aと、粒子状の結着剤12Bと、必要に応じて導電剤12Cとを含んでいる。この負極活物質層12は、後述する製造方法において説明するように、例えば、結着剤12Bに対する膨潤度が10%以下の分散媒を用いて、負極活物質12Aと結着剤12Bと導電剤12Cとを混合し形成されたものである。

#### 【0020】

図2に負極活物質層12の顕微鏡写真を示すと共に、図3に図2の粒子構造をハッチングにより分別して示す。また、図4に従来の負極活物質層の顕微鏡写真を示すと共に、図5に図4の粒子構造をハッチングにより分別して示す。なお、図4に示した従来の負極活物質層は、結着剤112Bが溶解する分散媒を用いて負極活物質12Aと結着剤112Bと導電剤12Cとを混合し形成したものである。

#### 【0021】

図2ないし図5を見れば分かるように、本実施の形態に係る負極活物質層12では結着剤12Bが粒子状であるのに対して、従来の負極活物質層12では結着剤112Bが溶解・析出により生じた線状あるいは薄膜状となっており、負極活物質12Aおよび導電剤12Cの表面を覆うように存在している。これにより本実施の形態では、粒子状の結着剤12Bがクッションとして機能し、充放電に伴う負極活物質12Aの膨張・収縮を吸収すると共に、従来の溶解・析出による脆

い結着ではなく、熱により溶着された結着剤 12B による強固な結着とすることができるようになっている。また、結着剤 12B による負極活物質 12A および導電剤 12C の被覆を防止できるようになっている。

#### 【0022】

負極活物質 12A としては、例えば、リチウム (Li) などの軽金属と合金を形成可能な元素の単体およびその化合物のうちの少なくとも 1 種を含むものが好ましい。これらは、リチウムなどの軽金属を吸蔵・放出する能力が高く、高容量化を図ることができるからである。なお、本明細書において、合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

#### 【0023】

負極活物質 12A は、1 種を単独で用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。例えば、リチウムと合金を形成可能なある元素としては、マグネシウム (Mg)、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、ケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、カドミウム (Cd)、銀 (Ag)、亜鉛 (Zn)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y) などが挙げられる。中でも、長周期型周期表における炭素 (C) を除く 14 族元素、すなわちケイ素、ゲルマニウム、スズあるいは鉛が好ましく、更には、ケイ素またはスズが好ましい。リチウムを吸蔵・放出する能力が大きいからである。

#### 【0024】

これらの化合物としては、例えば、化学式  $M1_a M2_b Li_c$  で表されるものが挙げられる。この化学式において、M1 はリチウムと合金を形成可能なある元素のうちの少なくとも 1 種を表し、M2 は M1 以外およびリチウム以外の元素のうちの少なくとも 1 種を表す。a、b および c の値はそれぞれ  $a > 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $c \geq 0$  である。具体的には、例えば、 $Li-Al$ 、 $Li-Al-M3$  (M3 は長周期型周期表における 2 族、13 族および 14 族の元素のうちの少なくとも 1 種

), Al-Sb, Cu-Mg-Sb, M<sub>4</sub>Si (M<sub>4</sub>はケイ素以外の元素のうちの少なくとも1種)あるいはM<sub>5</sub>Sn (M<sub>5</sub>はスズ以外の元素のうちの少なくとも1種)が挙げられる。

#### 【0025】

これらの負極活物質12Aは、例えば、メカニカルアロイング法、液体アトマイズ法あるいはガスアトマイズ法などのアトマイズ法、単ロール法あるいは双ロール法などのロール急冷法、または回転電極法により作製される。なお、これらの負極活物質12Aにリチウムを含ませる場合には、電池を製作した後に電池内において電気化学的に吸蔵させてもよく、また電池の製作前あるいは製作後に正極又は正極以外のリチウム供給源から供給させて電気化学的に吸蔵させるようにしてもよい。また、材料合成の際にリチウム含有材料として作製するようにしてもよい。

#### 【0026】

結着剤12Bは、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含んでいる。共重合体の具体例としては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、あるいはこれらに更に他のエチレン性不飽和モノマーを共重合したものなどが挙げられる。共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン、ブタジエン、スチレン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートあるいはメチルビニルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0027】

結着剤12Bの平均粒子径は30 μm以下であることが好ましく、1 μm以下であればより好ましい。平均粒子径が大きくなると均一な分散が難しくなると共に、電極の成型も難しくなるからである。ここでいう平均粒子径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。なお、結着剤12Bは、後述する製造方法において説明するように、加熱によ

り溶融されたものであることが好ましい。結着力を向上させることができるからである。

#### 【0028】

導電剤 12C は、充放電に伴い負極活物質 12A が膨張・収縮しても、負極活物質層 12 の内部および負極活物質層 12 と負極集電体 11 との間における電子伝導性を確保するためのものである。

#### 【0029】

導電剤 12C としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛あるいは土状黒鉛などの天然黒鉛類、石油コークス、石炭コークス、メソフェーズピッチ、あるいはポリアクリロニトリル (PAN)、レーヨン、ポリアミド、リグニン、ポリビニルアルコールなどを高温で焼成したもの、あるいは気相成長炭素繊維などの人造黒鉛類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラックあるいはサーマルブラックなどのカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭あるいはメソフェーズピッチなどの炭素材料、ポリアセン系有機半導体、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉類あるいは金属繊維類、酸化亜鉛あるいはチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、または酸化チタンなどの導電性金属酸化物が挙げられる。中でも、天然黒鉛あるいは人造黒鉛に代表されるグラファイト類、またはカーボンブラック類が好ましい。導電剤 12C は、1 種類を単独で用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0030】

負極 10 は、例えば、次のようにして製造することができる。

#### 【0031】

まず、粒子状の負極活物質 12A と、粒子状の結着剤 12B と、必要に応じて粒子状の導電剤 12C とを、結着剤 12B に対する膨潤度が 10% 以下の分散媒に分散し、負極合剤スラリーとする。結着剤 12B に対する分散媒の膨潤度は、結着剤 12B を分散媒中に 72 時間浸漬した後の結着剤 12B の体積変化率、すなわち浸漬により増加した体積の割合により求める。分散媒に対する結着剤 12B の溶解度が低い場合、結着剤 12B は膨潤してから溶解するので、膨潤度が 1

0%以下というのは、分散媒に結着剤 12B が溶解しないことを意味する。これにより、結着剤 12B は溶解せずに粒子状のまま残る。

#### 【0032】

分散媒は使用する結着剤 12B により異なるが、例えば、水、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフランあるいはジオキサンが挙げられる。中でも、水、エタノールあるいはメチルイソブチルケトンが好適である。分散媒は、1 種類を単独で用いてもよく、結着剤 12B に対する膨潤度が 10% と以下となれば 2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0033】

負極合剤スラリーに用いる結着剤 12B の平均粒子径は  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$  以下であればより好ましい。上述したように、平均粒子径が大きいと均一に分散させることが難しく、電極の形成も難しくなるからである。

#### 【0034】

なお、負極合剤スラリーには、必要に応じて増粘剤あるいは分散助剤などを添加してもよい。増粘剤としては、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩、ナトリウム塩あるいはカリウム塩、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、またはジアセチルセルロースが挙げられる。増粘剤は 1 種類を単独で用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0035】

分散助剤としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸あるいはステアロール酸などの脂肪酸、これら脂肪酸とアルカリ金属 (Li、Na、K など) あるいはアルカリ土類金属 (Mg、Ca、Ba など) とからなる金属石鹸、脂肪族アミン、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などのカップリング剤、高級アルコール、ポリアルキレンオ

キサイドリン酸エステル、アルキルリン酸エステル、アルキルホウ酸エステル、サルコシネート類、ポリアルキレンオキサイドエステル類あるいはレシチンなどの化合物、アルキレノキサイド系あるいはグリセリン系などのノニオン性界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ホスホニウムあるいはスルホニウムなどのカチオン性界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステルあるいはリン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、アミノ酸、アミノスルホン酸、あるいはアミノアルコールの硫酸エステルもしくはリン酸エステルなどの両性界面活性剤、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコールもしくはその変性体、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレートあるいはスチレン-マレイン酸共重合体などの水溶性ポリマー類が挙げられる。分散助剤も1種類を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0036】

負極合剤スラリーを調製する際には、分散媒に負極活物質12A、結着剤12Bおよび必要に応じて導電剤12Cなどを同時に添加して分散させてもよく、また、結着剤12Bを分散媒に分散させたのち、負極活物質12Aおよび必要に応じて導電剤12Cなどを添加して分散させるようにしてもよい。但し、結着剤12Bを分散助剤と共に分散媒に分散させた、いわゆるデイスパージョンあるいはエマルジョンと呼ばれる分散状態として、負極活物質12Aおよび必要に応じて導電剤12Cなどと混合するようにした方が好ましい。結着剤12Bの分散性を向上させることにより、より高い効果を得ることができるからである。

#### 【0037】

負極活物質12A、結着剤12Bおよび導電剤12Cなどの混合、混練、あるいは分散媒への分散には、公知のニーダー、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、あるいはサンドミルなどのいずれの混合攪拌機を用いてもよい。

#### 【0038】

次いで、この負極合剤スラリーをドクターブレード法などより負極集電体に均

一に塗布し、塗布層を形成する。続いて、この塗布層を高温で乾燥させて分散媒を除去したのち、ロールプレス機などにより加圧して高密度化する。このとき、結着剤 12B の融点以上の温度で加圧し、結着剤 12B を溶融するようにすることが好ましい。あるいは加圧工程とは別に、結着剤 12B を融点以上の温度で加熱し、結着剤 12B を溶融するようにすることが好ましい。結着力を向上させることができるからである。結着剤 12B の溶融は、加圧の前でも後でもよい。また、溶融は真空雰囲気中でも、アルゴン、窒素あるいは酸素などを単独あるいは混合した雰囲気中で行ってもよい。これにより、図 1 に示した負極 10 が得られる。

#### 【0039】

この負極 10 は、例えば、次のようにして電池に用いられる。

#### 【0040】

図 6 は本実施の形態に係る負極 10 を用いた二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 21 の内部に巻回電極体 30 を有している。電池缶 21 は、例えばニッケルのめっきがされた鉄 (Fe) により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 21 の内部には、巻回電極体 30 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 22, 23 がそれぞれ配置されている。

#### 【0041】

電池缶 21 の開放端部には、電池蓋 24 と、この電池蓋 24 の内側に設けられた安全弁機構 25 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient; PTC 素子) 26 とが、ガスケット 27 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 21 の内部は密閉されている。電池蓋 24 は、例えば、電池缶 21 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 25 は、熱感抵抗素子 26 を介して電池蓋 24 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 25A が反転して電池蓋 24 と巻回電極体 30 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 26 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セ



ラミックスにより構成されている。ガスケット 27 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

#### 【0042】

巻回電極体 30 は、例えば、正極 31 と本実施の形態に係る負極 10 とがセパレータ 32 を介して巻回されており、中心にはセンターピン 33 が挿入されている。正極 31 にはアルミニウムなどよりなる正極リード 34 が接続されており、負極 10 にはニッケルなどよりなる負極リード 35 が接続されている。正極リード 34 は安全弁機構 25 に溶接されることにより電池蓋 24 と電氣的に接続されており、負極リード 35 は電池缶 21 に溶接され電氣的に接続されている。

#### 【0043】

図 7 は図 6 に示した巻回電極体 30 の一部を拡大して表すものである。負極 10 は、例えば、負極集電体 11 の片面または両面に負極活物質層 12 が設けられた構造を有しており、負極集電体 11 および負極活物質層 12 の構成はそれぞれ上述した通りである。なお、この二次電池では、負極活物質層 12 は、負極活物質 12A として、リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物のうちの少なくとも 1 種を含んでいる。

#### 【0044】

正極 31 は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体 31A の片面または両面に正極活物質層 31B が設けられた構造を有している。正極集電体 31A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 31B は、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料を含んでおり、必要に応じて、人造黒鉛あるいはカーボンブラックなどの導電剤、およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤と共に構成されている。

#### 【0045】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$  あるいは  $V_2O_5$  などのリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物などや、化学式が  $Li_dM_6O_2$  ( $M_6$  は 1 種以上の遷移金属を表す。 $d$  は電池の充放電状態によって異なり、一般に  $0.05 \leq d \leq 1.10$  であ

る。)で表される化合物を主体とするリチウム複合酸化物、または特定のポリマーなどが挙げられる。正極活物質は、1種類を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0046】

中でも、化学式  $\text{Li}_d\text{M}_6\text{O}_2$  において、遷移金属  $\text{M}_6$  としてコバルト ( $\text{Co}$ )、ニッケルおよびマンガン ( $\text{Mn}$ ) からなる群のうちの少なくとも1種を含むリチウム複合酸化物が好ましい。具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-e}\text{Ni}_f\text{Co}_{1-f}\text{O}_2$  ( $e$  および  $f$  は電池の充放電状態によって異なり、一般に  $0 < e < 1$ 、 $0.7 < f < 1.02$  である。)あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物などが挙げられる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるからである。

#### 【0047】

セパレータ 32 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

#### 【0048】

セパレータ 32 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、例えば有機溶媒などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩とを含んでおり、必要に応じて各種添加剤を含んでいてもよい。非水溶媒には、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、あるいはプロピオン酸エステルが用いられる。これらは単独で使用してもよく、複数種を混合して用いてもよい。

#### 【0049】

電解質塩には、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ あるいは $\text{LiBr}$ が用いられる。これらは単独で使用してもよく、複数種を混合して用いてもよい。

#### 【0050】

なお、電解液に代えて、電解質塩を含有させた固体状の電解質、あるいは非水溶媒と電解質塩とを高分子化合物の保持体に含浸させてゲル状としたゲル状の電解質などを用いてもよい。

#### 【0051】

固体状の電解質は、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、あるいは高分子固体電解質のいずれでもよい。無機固体電解質としては、例えば窒化リチウム、あるいはヨウ化リチウムが用いられる。高分子固体電解質としては、上述した電解質塩を含有する高分子化合物からなり、ポリ（エチレンオキサイド）あるいは同架橋体などのエーテル系高分子、またはポリ（メタクリレート）エステル系あるいはアクリレート系などを単独あるいは分子中に共重合又は混合して用いられる。

#### 【0052】

ゲル状の電解質における保持体には、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を使用することが可能であり、例えば、ポリ（ビニリデンフルオロライド）あるいはポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）あるいは同架橋体などのエーテル系高分子、またはポリ（アクリロニトリル）が用いられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子を用いることが望ましい。なお、ゲル状の電解質は、非水電解液中に電解質塩を含有させることによりイオン導電性が付与されている。

#### 【0053】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

#### 【0054】

まず、例えば、上述したようにして負極10を作製する。次いで、例えば、正

極活物質と、必要に応じて導電剤および結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体31Aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層31Bを形成し、正極31を作製する。

#### 【0055】

続いて、正極集電体31Aに正極リード34を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体11に負極リード35を溶接などにより取り付け。そののち、正極31と負極10とをセパレータ32を介して巻回し、正極リード34の先端部を安全弁機構25に溶接すると共に、負極リード35の先端部を電池缶21に溶接して、巻回した正極31および負極10を一对の絶縁板22, 23で挟み電池缶21の内部に収納する。次いで、例えば、電解質を電池缶21の内部に注入し、セパレータ32に含浸させる。そののち、電池缶21の開口端部に電池蓋24, 安全弁機構25および熱感抵抗素子26をガスケット27を介してかしめることにより固定する。これにより、図6および図7に示した二次電池が形成される。

#### 【0056】

この二次電池は次のように作用する。

#### 【0057】

この二次電池では、充電を行うと、正極活物質層31Bからリチウムイオンが放出され、セパレータ32に含浸された電解質を介して、負極活物質層12に吸蔵される。次いで、放電を行うと、負極活物質層12からリチウムイオンが放出され、セパレータ32に含浸された電解質を介して、正極活物質層31Bに吸蔵される。その際、負極活物質層12では、負極活物質12Aが充放電に伴い大きく膨張・収縮するが、粒子状の結着剤12Bがクッションとなり膨張・収縮を吸収すると共に、結着剤12Bが溶解・析出による脆い結着ではなく、熔融などにより強固に負極活物質12Aを結着している。よって、負極活物質12Aの膨張・収縮による負極活物質層12の亀裂あるいは剥離が抑制され、それによる電子伝導性の低下が防止される。更に、結着剤12Bにより負極活物質12Aが覆わ

れていないので、電極反応が良好に行われる。

#### 【0058】

このように本実施の形態によれば、負極活物質層 12 に粒子状の結着剤 12B を含むようにしたので、負極活物質 12A が充放電に伴い大きく膨張・収縮しても、結着剤 12B がクッションとなり膨張・収縮を吸収することができると共に、溶解・析出による脆い結着ではなく、溶融などにより強固に負極活物質 12A を結着することができる。よって、負極活物質 12A としてリチウムと合金を形成可能な元素の単体あるいはその化合物を用いても、負極活物質 12A の膨張・収縮による負極活物質層 12 の亀裂あるいは剥離を抑制することができ、それによる電子伝導性の低下を防止することができる。また、結着剤 12B により負極活物質 12A が覆われていないので、良好に電極反応を行わせることができる。従って、良好な初回充放電効率（クーロン効率）および高容量化特性を得ることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができる。

#### 【0059】

特に、結着剤 12B に対する膨潤度が 10% 以下の分散媒を用いて負極活物質層 12 を形成するようにすれば、結着剤 12B が分散媒に溶解せず、粒子状のまま残るので、本実施の形態に係る負極 10 および二次電池を容易に得ることができる。

#### 【0060】

また、結着剤 12B を加熱により溶融するようにすれば、結着力を向上させることができ、より高い効果を得ることができる。

#### 【0061】

##### 【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について、図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0062】

(実施例 1-1, 1-2)

図 8 に示したいわゆるコイン型の二次電池を作製した。この二次電池は、負極 41 と正極 42 とをセパレータ 43 を介して積層し、外装カップ 44 および外装缶 45 の内部にガasket 46 を介して密封したものである。

## 【0063】

まず、鉄40質量部とスズ60質量部とを熔融し、ガスアトマイズ法により鉄-スズ合金 (Fe-Sn合金) の粉体を合成し、負極活物質とした。次いで、このFe-Sn合金粉体70質量部と、導電剤として人造黒鉛20質量部およびカーボンブラック2質量部と、結着剤として平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 、融点 $170^{\circ}\text{C}$ の特性を示すポリフッ化ビニリデン6質量部と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース2質量部とを計量し、分散媒を用いてプラネタリーミキサーにより混合し、負極合剤スラリーを調製した。その際、実施例1-1では、分散媒に結着剤に対する膨潤度が0%である純水を用い、実施例1-2では、分散媒に結着剤に対する膨潤度が8.1%であるメチルイソブチルケトンを用いた。

## 【0064】

続いて、この負極合剤スラリーを銅箔よりなる負極集電体41Aの上に塗布し、乾燥させたのちロールプレス機で圧縮成型し、更に、真空雰囲気中において $200^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理を行い結着剤を熔融して負極活物質層41Bを形成し、負極41を作製した。そののち、これを直径 $15.5\text{mm}$ のペレットに打ち抜いた。なお、作製した負極41の負極活物質層41Bを顕微鏡により観察したところ、図2に示したように、粒子状の結着剤が見られた。

## 【0065】

また、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$  のモル比で混合し、空気中において $900^{\circ}\text{C}$ で5時間焼成してリチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を合成し、正極活物質とした。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物91質量部と、導電材としてグラファイト6質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤にN-メチル-2-ピロリドン分散媒として加えて正極合剤スラリーとした。続いて、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔よりなる正極集電体42Aの上に塗布し、乾燥させたのちロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層42Bを形成し、正極42を作製した。そののち、これを直径 $15.5\text{mm}$ のペレットに打ち抜いた。

## 【0066】

次いで、作製した負極 41 と正極 42 とを、厚さ  $25\mu\text{m}$  の微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ 43 を介して積層したのち、外装缶 45 の内部に収納して電解液を注入し、ガスケット 46 を介して外装カップ 44 をかしめた。その際、電解液には、エチレンカーボネート 50 体積%とジエチルカーボネート 50 体積%との混合溶媒に、リチウム塩として  $\text{LiPF}_6$  を  $1.0\text{mol/l}$  を溶解させたものを用いた。これにより、実施例 1-1, 1-2 についてそれぞれ図 8 に示した二次電池を得た。

#### 【0067】

また、本実施例に対する比較例 1-1 として、負極合剤スラリーの分散媒に結着剤に対する膨潤度が 10% よりも大きい N-メチル-2-ピロリドンを用いたことを除き、他は実施例 1-1, 1-2 と同様にして二次電池を作製した。なお、分散媒の N-メチル-2-ピロリドンに対して結着剤のポリフッ化ビニリデンはよく溶解し、N-メチル-2-ピロリドンのポリフッ化ビニリデンに対する膨潤度はほぼ無限大である。比較例 1-1 の負極活物質層についても顕微鏡により観察したところ、図 4 に示したように、線状あるいは薄膜状に析出している結着剤が見られた。

#### 【0068】

得られた実施例 1-1, 1-2 および比較例 1-1 の二次電池について充放電試験を行い、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。その際、充電は、 $20^\circ\text{C}$  で  $1\text{mA}$  の定電流充電を上限  $4.2\text{V}$  まで行った後、 $4.2\text{V}$  で 4 時間にわたり定電圧充電を行い、放電は、 $1\text{mA}$  の定電流放電を終止電圧  $2.5\text{V}$  まで行った。なお、放電容量は、1 サイクル目の放電容量について実施例 1-1 の値を 100 とした場合の相対値で求めた。また、充放電効率は、1 サイクル目の充電量に対する放電量の割合から求めた。更に、サイクル維持率は、上述した条件で 100 サイクル充放電を行い、1 サイクル目の放電容量を 100 としたときの 100 サイクル目の放電容量の割合から求めた。それらの結果を表 1 に示す。

#### 【0069】

【表 1】

	分散媒		放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
	種類	結着剤に 対する膨潤度 (%)			
実施例 1-1	純水	0	100	82	86
実施例 1-2	メチルイソブチル ケトン	8.1	80	77	70
比較例 1-1	N-メチル-2- ピロリドン	10 超 (ほぼ無限大)	75	69	68

## 【0070】

表 1 から明らかなように、実施例 1-1, 1-2 によれば、比較例 1-1 に比べて、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をいずれも大幅に向上させることができた。すなわち、結着剤への膨潤度が 10% 以下の分散媒を用いるようにすれば、負極活物質としてリチウムと合金を形成可能な元素の化合物を用いても、良好な充放電効率および高い放電容量を得ることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。

## 【0071】

(実施例 1-3 ~ 1-8)

結着剤を溶融する際の熱処理条件を表 2 に示したように変化させたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。すなわち、実施例 1-3 では熱処理を乾燥後、圧縮成型前に行い、実施例 1-4 では熱処理をアルゴンガス雰囲気中で行い、実施例 1-5 では熱処理時間を 10 分間とし、実施例 1-6 では熱処理温度を 180℃ とし、実施例 1-7 では熱処理温度を 160℃ とし、実施例 1-8 では熱処理温度を 140℃ とした。

## 【0072】



【表 2】

	熱処理条件	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)	剥離 強度
実施例 1-1	圧縮成型後 真空中 200℃ 2hr	100	82	86	199
実施例 1-3	圧縮成型前 真空中 200℃ 2hr	100	82	86	198
実施例 1-4	圧縮成型後 Ar 中 200℃ 2hr	99	83	85	199
実施例 1-5	圧縮成型後 真空中 200℃ 10min	99	81	85	195
実施例 1-6	圧縮成型後 真空中 180℃ 2hr	99	82	86	160
実施例 1-7	圧縮成型後 真空中 160℃ 2hr	92	81	85	105
実施例 1-8	圧縮成型後 真空中 140℃ 2hr	90	80	84	102
比較例 1-1	圧縮成型後 真空中 200℃ 2hr	75	69	68	100

## 【0073】

得られた実施例 1-3～1-8 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様に、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例 1-1 および比較例 1-1 の結果と共に表 2 に示す。また、実施例 1-1, 1-3～1-8 および比較例 1-1 について、負極 41 に粘着テープを貼って負極集電体 41A と負極活物質層 41B とを 180° 反対方向に引っ張る剥離試験を行い、剥離強度を調べた。それらの結果も表 2 に合わせて示す。なお、表 2 に示した剥離強度は、比較例 1-1 の値を 100 とした相対値である。

## 【0074】

表 2 から明らかなように、実施例 1-3～1-8 によれば、実施例 1-1 と同様に、比較例 1-1 に比べて、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をい

ずれも大幅に向上させることができた。また、結着剤の融点以上の温度で熱処理を行った実施例 1-1, 1-3~1-6 によれば、融点よりも低温で熱処理を行った実施例 1-7, 1-8 に比べて、剥離強度を大幅に向上させることができた。

#### 【0075】

すなわち、結着剤への膨潤度が 10% 以下の分散媒を用いるようにすれば、熱処理により結着剤を溶融させるか否かによらず、放電容量、充放電効率および充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。また、熱処理により結着剤を溶融させるようにすれば、剥離強度を向上させることができることが分かった。更に、これらの特性は熱処理条件、例えばプロセス、雰囲気、温度、時間に大きく左右されないことも分かった。

#### 【0076】

(実施例 1-9)

負極合剤スラリーを作製する際に、予め分散助剤としてポリオキシエチレン (10) オクチルフェニルエーテルを添加した分散媒の純水に結着剤を分散させたのち、負極活物質、導電剤および結着剤を添加して分散させたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。得られた実施例 1-9 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例 1-1 の結果と共に表 3 に示す。

#### 【0077】

【表 3】

	負極合剤スラリー	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
実施例 1-1	分散媒に同時に混合	100	82	86
実施例 1-9	分散助剤を用い結着 剤を先に混合	105	85	89

## 【0078】

表3から明らかなように、分散助剤を用いて結着剤を先に分散させた実施例1-9の方が、実施例1-1よりも、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をいずれもより向上させることができた。すなわち、結着剤の分散性を上げることにより、より高い効果を得られることが分かった。

## 【0079】

(実施例1-10, 1-11)

結着剤の平均粒子径を実施例1-10では30  $\mu\text{m}$ 、実施例1-11では50  $\mu\text{m}$ としたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。得られた実施例1-10, 1-11の二次電池についても、実施例1-1と同様にして、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例1-1および比較例1-1の結果と共に表4に示す。

## 【0080】

【表4】

	結着剤の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
実施例 1-1	1	100	82	86
実施例 1-10	30	80	72	80
実施例 1-11	50	70	68	73
比較例 1-1	1	75	69	68

## 【0081】

表4から明らかなように、結着剤の平均粒子径がより小さい実施例1-10、更には実施例1-1の方が、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率のいずれについても良好な値を得ることができた。また、結着剤の平均粒子径が50  $\mu\text{m}$ の実施例1-11では、比較例1-1よりもサイクル維持率については向上さ

せることができたものの、放電容量および充放電効率については悪かった。これは、結着剤の平均粒子径が大きいと分散性が低下してしまうと共に、電極の成型も難しくなるためと考えられる。すなわち、結着剤の平均粒子径は  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下とした方が好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$  以下とすればより好ましいことが分かった。

#### 【0082】

(実施例 1-12~1-14)

負極活物質として、実施例 1-12 ではコバルト-スズ合金 (Co-Sn 合金) の粉体を用い、実施例 1-13 では銅-ケイ素合金 (Cu-Si 合金) の粉体を用いたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして実施例 1-12, 1-13 の二次電池を作製した。その際、実施例 1-12 では、コバルト 40 質量部とスズ 60 質量部とを熔融し、ガスアトマイズ法により Co-Sn 合金粉体を合成した。実施例 1-13 では、銅 50 質量部とケイ素 50 質量部とを熔融し、ガスアトマイズ法により Cu-Si 合金粉体を合成した。

#### 【0083】

また、実施例 1-14 では、負極合剤スラリーの組成を、負極活物質 77 質量部、人造黒鉛 15 質量部、カーボンブラック 2 質量部、結着剤 4 質量部、増粘剤 2 質量部としたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。すなわち、実施例 1-14 は負極活物質の割合を増加させたものである。

#### 【0084】

得られた実施例 1-12~1-14 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例 1-1 および比較例 1-1 の結果と共に表 5 に示す。

#### 【0085】

【表 5】

	負極活物質	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
実施例 1-1	Fe-Sn 合金	100	82	86
実施例 1-12	Co-Sn 合金	105	80	84
実施例 1-13	Cu-Si 合金	110	79	82
実施例 1-14※	Fe-Sn 合金	110	78	80
比較例 1-1	Fe-Sn 合金	75	69	68

※実施例 1-14 は負極活物質の割合を増加させたものである。

## 【0086】

表 5 から明らかなように、実施例 1-12～1-14 によれば、実施例 1-1 と同様に、比較例 1-1 に比べて、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をいずれも大幅に向上させることができた。すなわち、負極活物質として他の材料を用いても、同様の効果を得られることが分かった。また、負極合剤スラリーにおける負極活物質および結着剤などの割合を変化させても、同様の効果を得られることが分かった。

## 【0087】

(実施例 2-1)

図 6 および図 7 に示した円筒巻回型の二次電池を作製した。その際、負極 10、正極 31、セパレータ 32 および電解液には、実施例 1-1 と同一のものを用いた。作製した実施例 2-1 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例 1-1 および比較例 1-1 の結果と共に表 6 に示す。なお、実施例 2-1 の放電容量は、正極 31 の単位質量当たりの値に換算した実施例 1-1 に対する相対値である。

【0088】

【表6】

	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
実施例 1-1	100	82	86
実施例 2-1	103※	83	85
比較例 1-1	75	69	68

※正極の単位質量当りの値である。

【0089】

表6から明らかなように、実施例2-1によれば、実施例1-1と同様に、比較例1-1に比べて、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をいずれも大幅に向上させることができた。すなわち、巻回型の二次電池についても同様の効果を得られることが分かった。

【0090】

なお、上記実施例では、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いる場合について説明したが、結着剤としてフッ化ビニリデンを含む共重合体を用いる場合についても、全く同様の結果を得ることができる。また、上記実施例では、負極活物質および分散媒などについていくつかの例を挙げて説明したが、結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒を用いるようにすれば、全く同様の結果を得ることができる。

【0091】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池、またはコイン型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する

楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。また、カード型、平型、ボタン型あるいは角型などの二次電池についても適用することができる。更に、ラミネートフィルムなどのフィルム状の外装部材を用いた二次電池についても適用することができる。加えて、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

#### 【0092】

更にまた、上記実施の形態および実施例においては、電極反応種としてリチウムを用いる二次電池について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができる。同様の効果を得ることができる。その際、負極活物質、正極活物質、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。

#### 【0093】

##### 【発明の効果】

以上説明したように請求項1ないし請求7のいずれか1項に記載の負極、または請求項8ないし請求14のいずれか1項に記載の電池によれば、負極が粒子状の結着剤を含むようにしたので、負極活物質が充放電に伴い大きく膨張・収縮しても、結着剤がクッションとなり膨張・収縮を吸収することができ、亀裂あるいは剥離の発生による電子伝導性の低下を防止することができる。また、結着剤による負極活物質の被覆を防止することができ、良好に電極反応を行わせることができる。従って、良好な初回充放電効率および高容量化特性を得ることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができる。

#### 【0094】

特に、請求項2に記載の負極、または請求項9に記載の電池によれば、結着剤の平均粒子径を  $30\ \mu\text{m}$  以下とするようにしたので、結着剤を均一に分散させることができ、より高い効果を得ることができる。

#### 【0095】

また、請求項 3 記載の負極、または請求項 10 記載の電池によれば、結着剤を加熱により熔融されたものとするようにしたので、結着力を向上させることができ、より高い効果を得ることができる。

#### 【0096】

更に、請求項 15 ないし請求項 19 のいずれか 1 項に記載の負極の製造方法、または請求項 20 ないし請求項 24 のいずれか 1 項に記載の電池の製造方法によれば、結着剤に対する膨潤度が 10 % 以下の分散媒を用いて負極を形成するようにしたので、結着剤が分散媒に溶解せず、粒子状のまま存在し、本発明の負極および電池を容易に得ることができる。

#### 【0097】

加えて、請求項 16 記載の負極の製造方法、または請求項 21 記載の電池の製造方法によれば、分散媒に結着剤を分散させたのち負極活物質を分散させた負極合剤スラリーを用いるようにしたので、結着剤の分散性を向上させることができ、より高い効果を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の一実施の形態に係る負極の構成表す断面図である。

##### 【図 2】

図 1 に示した負極の負極活物質層の粒子構造を表す顕微鏡写真である。

##### 【図 3】

図 2 に示した粒子構造をハッチングにより分別して表す説明図である。

##### 【図 4】

従来の負極活物質層の粒子構造を表す顕微鏡写真である。

##### 【図 5】

図 4 に示した粒子構造をハッチングにより分別して表す説明図である。

##### 【図 6】

図 1 に示した負極を用いた二次電池の構成表す断面図である。

##### 【図 7】

図 6 に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して断面図である。



## 【図 8】

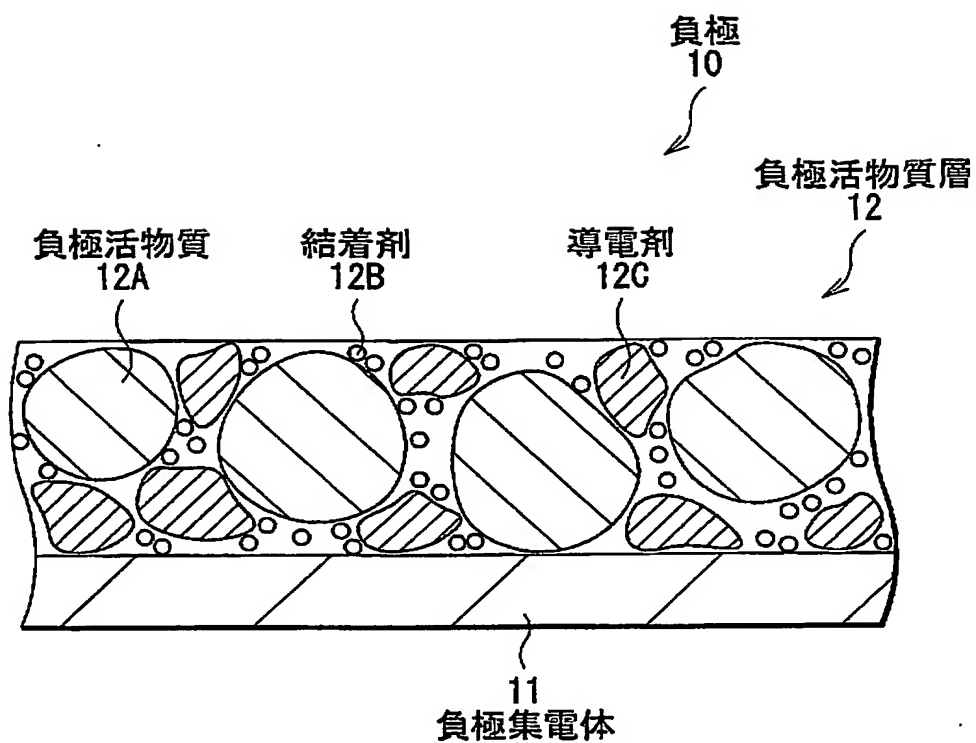
本発明の実施例において作製した二次電池の構成を表す断面図である。

## 【符号の説明】

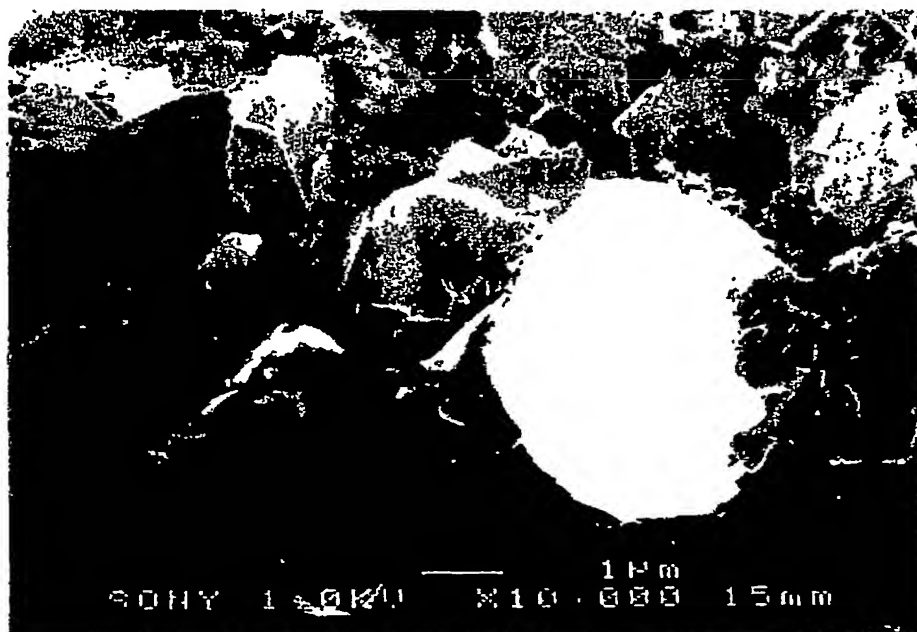
1 0, 4 1…負極、1 1, 4 1 A…負極集電体、1 2, 4 1 B…負極活物質層、1 2 A…負極活物質、1 2 B, 1 1 2 B…結着剤、1 2 C…導電剤、2 1…電池缶、2 2, 2 3…絶縁板、2 4…電池蓋、2 5…安全弁機構、2 5 A…ディスク板、2 6…熱感抵抗素子、2 7, 4 6…ガスケット、3 0…巻回電極体、3 1, 4 2…正極、3 1 A, 4 2 A…正極集電体、3 1 B, 4 2 B…正極活物質層、3 2, 4 3…セパレータ、3 3…センターピン、3 4…正極リード、3 5…負極リード、4 4…外装カップ、4 5…外装缶。

【書類名】 図面

【図 1】

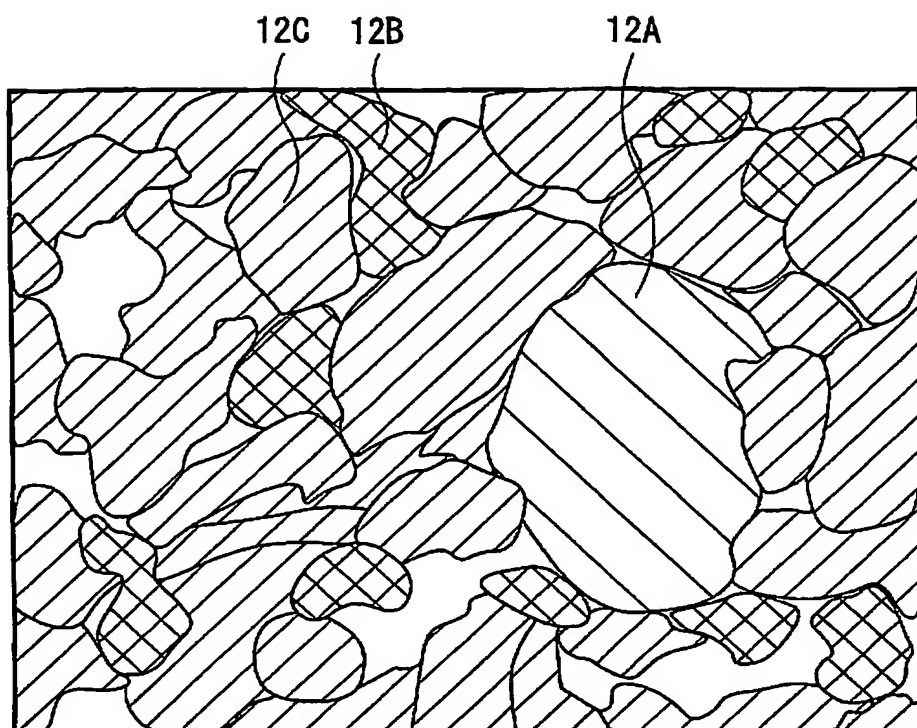


【図 2】

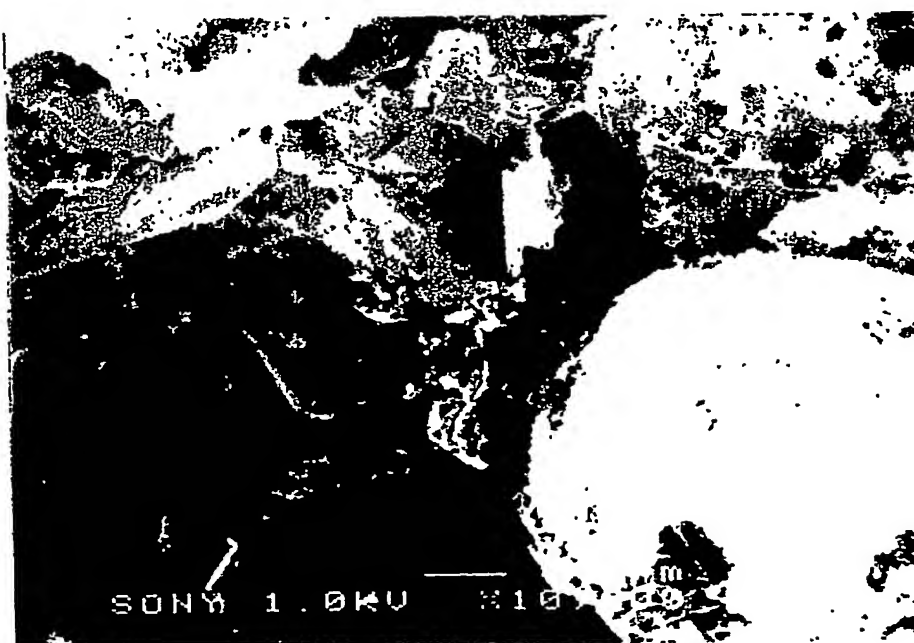


BEST AVAILABLE COPY

【図 3】

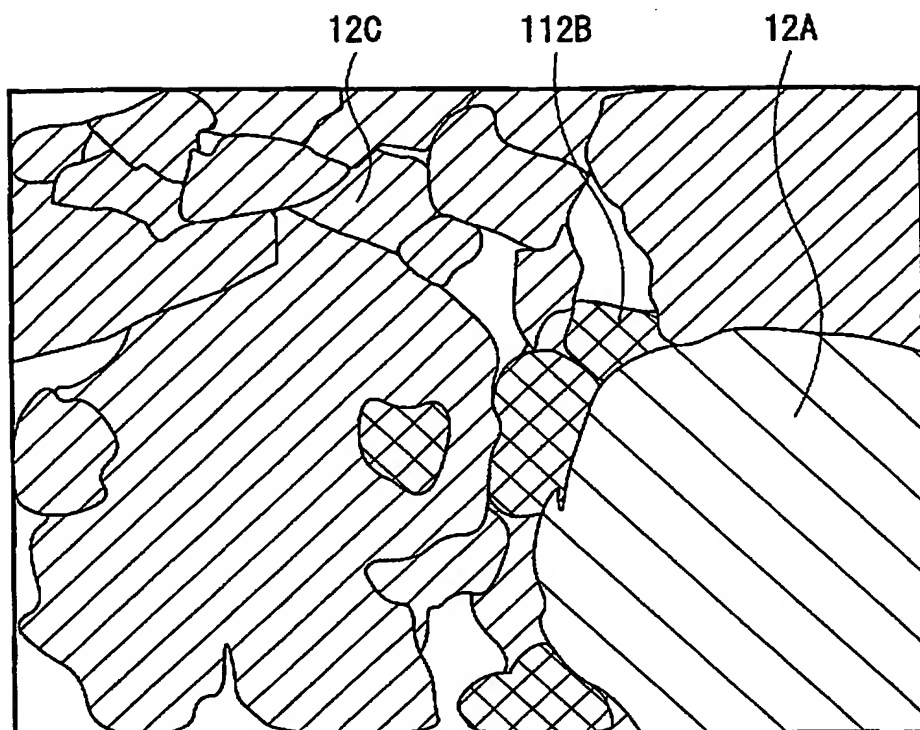


【図 4】

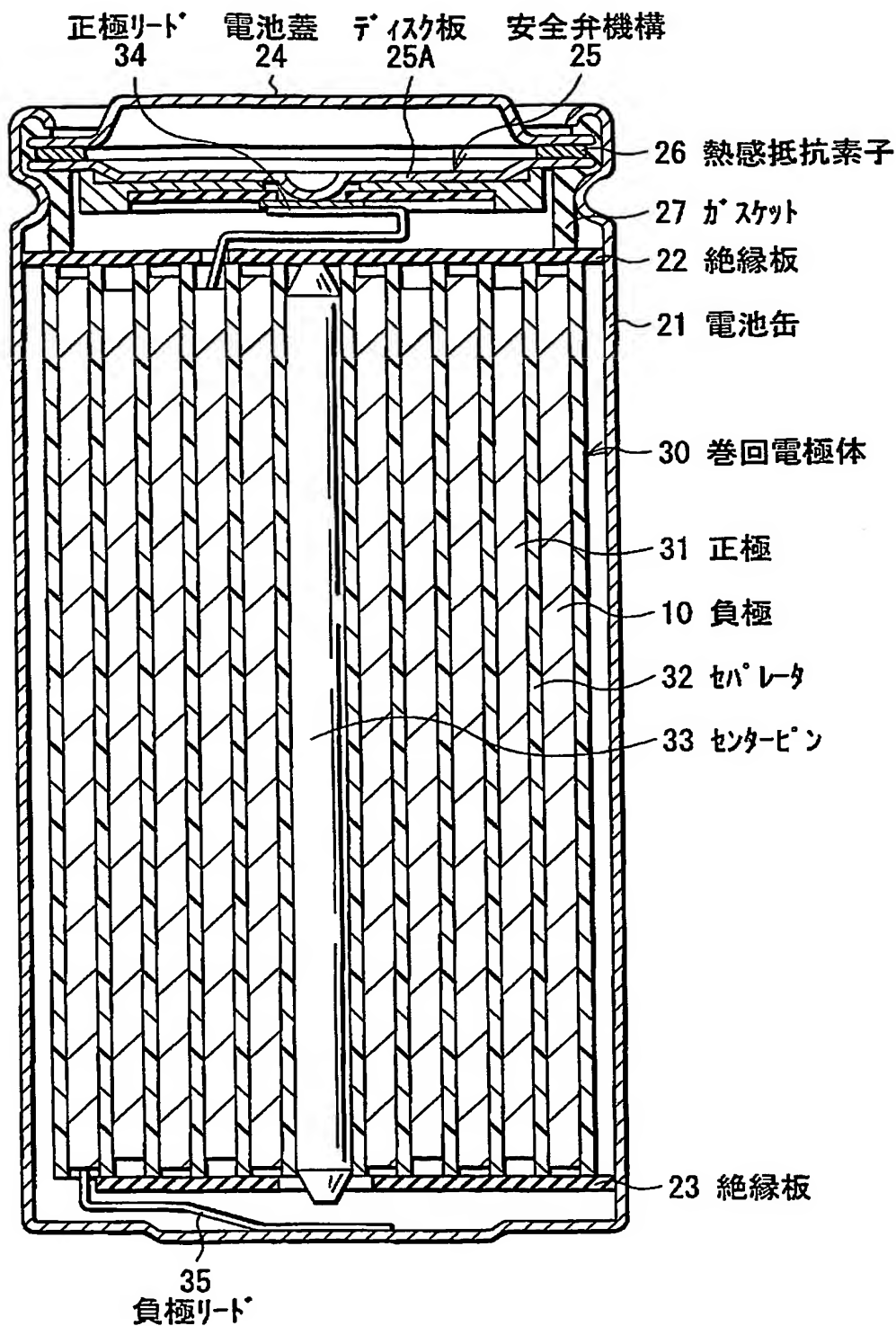


BEST AVAILABLE COPY

【図 5】

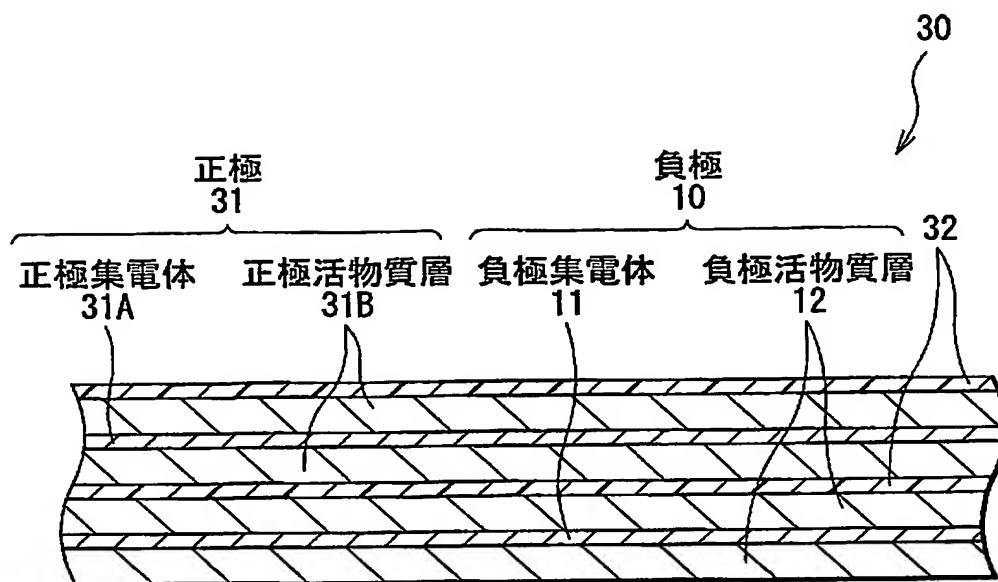


【図 6】

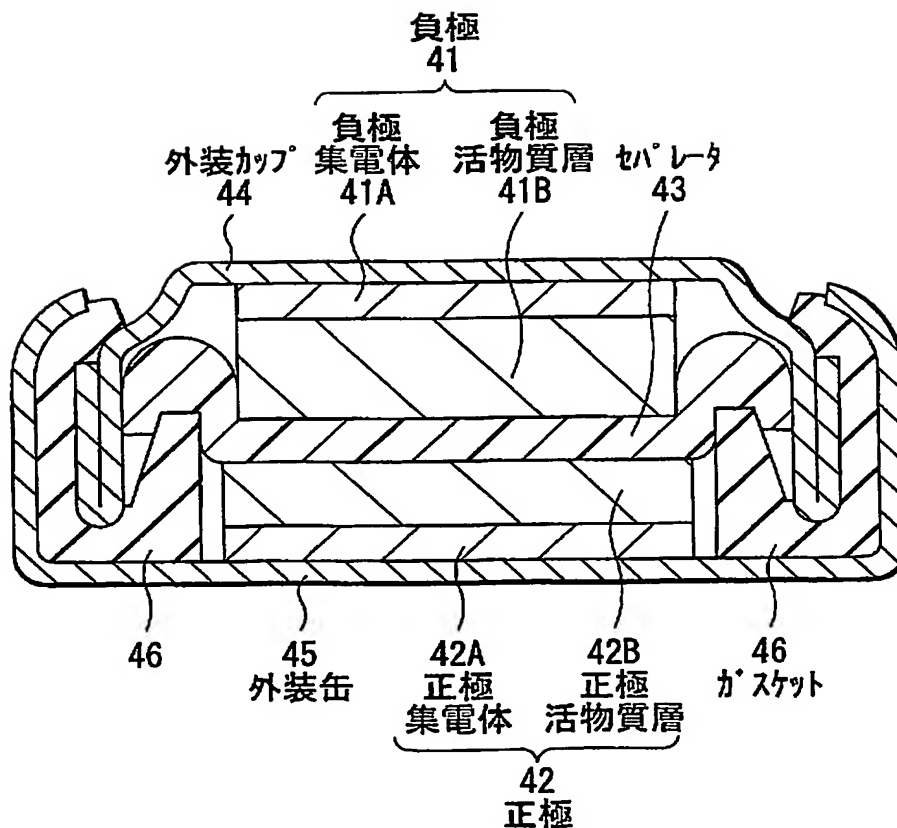


BEST AVAILABLE COPY

【図 7】



【図 8】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量化とともに充放電サイクル特性を向上させることができる負極および電池、並びにそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 負極活物質層 12 は、Li と合金を形成可能な元素の単体あるいは化合物を含む粒子状の負極活物質 12A と、フッ化ビニリデンの共重合体あるいはポリフッ化ビニリデンを含む粒子状の結着剤 12B と、導電剤 12C とを含有している。負極活物質層 12 は、結着剤 12B に対する膨潤度が 10% 以下の分散媒、具体的には純水などを用いて形成される。粒子状の結着剤 12B がクッションとなって充放電に伴う負極活物質 12A の膨張・収縮を吸収し、亀裂あるいは剥離の発生による電子伝導性の低下を防止する。また、結着剤 12B により負極活物質 12A が覆われないので、電極反応が良好に行われる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 1 1 2 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社